

008657301

WPI Acc No: 1991-161328/199122

XRAM Acc No: C91-070022

XRFX Acc No: N91-123643

Visible-liquid-sensitive recording material - forming relief image without using developer, pref. contg. copolymer, P-amino-benzylidene deriv. and diaryl iodonium salt

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3098051	A	19910423	JP 89235170	A	19890911	199122 B
JP 96016783	B2	19960221	JP 89235170	A	19890911	199612

Priority Applications (No Type Date): JP 89235170 A 19890911

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 96016783	B2	2	G03F-007/039	Based on patent JP 3098051	

Abstract (Basic): JP 3098051 A

A new visible-light-sensitive recording material forms relief image by exposure and subsequent heat treatment, without the use of developer. The material is composed pref. of (A) 1 pt.wt. of (co)polymer consisting of 30-100 mol.% of units of formula (I) and 70-0 mol.% units of general formula (II), (B) 0.03-0.2 pt.wt. of p-aminobenzylidene deriv. of formula (III), and (C) 0.02-0.2 pt.wt. of diaryliodonium salt. R1 is 2-aryl-2-propyl or diarylmethyl; R2 is H or methyl; and R3 is 1-4C lower alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, carbamoyl, substituted carbamoyl, phenyl or naphthyl (where each of R1 and R2 lower alkyl; X is hydrogen, phenyl, acyl, cyano, ammonio, or alkoxy carbonyl; Y is acyl, cyano, ammonio, or alkoxy carbonyl; and n is 0 or 1). (6pp Dwg.No.0/1)

Title Terms: VISIBLE; LIQUID; SENSITIVE; RECORD; MATERIAL; FORMING; RELIEF; IMAGE; DEVELOP; PREFER; CONTAIN; COPOLYMER; P; AMINO; BENZYLIDENE;

DERIVATIVE; DI; ARYL; IODONIUM; SALT

Derwent Class: A89; E14; G06; P84

International Patent Class (Main): G03F-007/039

International Patent Class (Additional): G03F-007/004; G03F-007/03;

G03F-007/031; G03F-007/36

File Segment: CPI; EngPI



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03098051 A**(43) Date of publication of application: **23 . 04 . 91**

(51) Int. Cl. **G03F 7/031**
G03F 7/029
G03F 7/105
G03F 7/26

(21) Application number: **01235170**(22) Date of filing: **11 . 09 . 89**(71) Applicant: **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL**(72) Inventor: **ICHIMURA KUNIHIRO
OE YASUSHI**(54) **VISIBLE LIGHT RECORDING MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve definition and exposing rate by exposing the recording material with visible rays and laser beam, and forming surface relief images by the heating alone without using a developer after exposing.

CONSTITUTION: The relief images are formed only by the heating treatment after exposing. A high-pressure mercury lamp, ultra-high pressure mercury lamp, high-pressure xenon lamp, halogen lamp, etc., are usable

as a light source. After the recording body is exposed for a prescribed period of time by using such light sources, the recording body is heated in a dark place at 60 to 150°C, more preferably 80 to 120°C heating temp. The heating time is 1 to 20 minutes, more preferably 2 to 10 minutes. The exposing time necessary for the image formation is shortened if the heating is executed in the state saturated with steam. The exposing rate and definition are improved in this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-98051

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月23日

G 03 F 7/031
7/029
7/105
7/26

5 2 1

7144-2H
7144-2H
7124-2H
7124-2H

審査請求 有 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 可視光記録材料

⑮ 特 願 平1-235170

⑯ 出 願 平1(1989)9月11日

⑰ 発 明 者 市 村 国 宏 茨城県つくば市松代5丁目 630棟2号

⑱ 発 明 者 大 江 靖 千葉県柏市西町7丁目29番地

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑳ 指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長

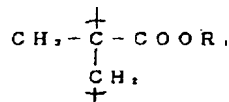
明 細 書

1. 発明の名称 可視光記録材料

2. 特許請求の範囲

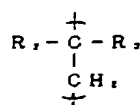
(1) 露光後、現像液を用いることなく、加熱のみで表面レリーフ像を形成する事を特徴とする可視光記録材料。

(2) (A) 一般式



(式中、R₁は2-アリール-2-プロピル基、ジアリールメチル基を示す)

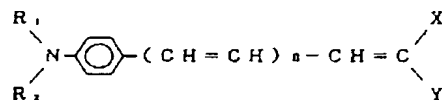
で表される構造単位30~100モル%と一般式



(式中、R₂は水素原子またはメチル基を示し、

R₃はC₁~C₄の低級アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、フェニル基あるいはナフチル基から選ばれた残基を示す)

で表される構造単位0~70モル%からなる高分子化合物1部と、(B)一般式



(式中、R₁、R₂は低級アルキル基を示し、Xは水素原子、フェニル基、アシル基、シアノ基、アンモニオ基またはアルコキシカルボニル基から選ばれた残基であり、Yはアシル基、シアノ基、アンモニオ基またはアルコキシカルボニル基から選ばれた残基であり、nは0または1である)

で表されるp-アミノベンジリデン誘導体0.03~0.2部と、(C)ジアリールヨードニウム塩0.02~0.2部、からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の可視光記録材料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、可視光線、特にレーザ光に対して高感度で感光し、しかも、露光後現像液を用いることなく加熱のみで、表面レリーフ像を形成し、しかも解像性及び保存安定性に優れた可視光記録材料に関するものである。

従来技術

可視光記録材料は、可視発振波長を持つレーザを光源とする諸技術に用いられる。レーザ光による記録は、電子計算機により制御できるので、直接描画が可能となり、印刷製版、光ビデオディスク原版作製などに利用されている。さらには、レーザ光の単色性に由来する高解像性のホログラム記録も重要である。このような目的に適した記録材料には、レーザ光に高感度で感光し、しかも高い解像性を示すことが要求される。また、実際に使用するに当たっては、長期にわたって保存安定

は解像性が非常に優れており、その代表例としての α -ナフトキノンジアシド類が実用に供せられていることは周知の通りである。しかしながら、この感光物は光学的な増感を行うことは知られておらず、可視光領域ではきわめて低感度であるという問題点を有している。そこで近年、 α -ナフトキノンジアシド類を使用しない高感度光可溶性樹脂組成物の提案がなされている。特開昭57-176035号では、メタクリレート側鎖にオレフィンを導入したポリマーとメルカプト酸と反応開始剤からなる組成物、特開59-45439号では、光照射で発生した酸を触媒として加水分解を起こすポリ α - β -ブトキシカルボキシルスチレンからなる組成物、特開昭61-167945号では、光照射で発生した酸を触媒として加水分解を起こすシリルエーテル基を持つ化合物からなる組成物などが示されている。しかしながら、いずれも長波長光に感ずるものではなく、レーザ用感光材料や銀塩代替材料などとして利用するにはなお一層高い感度が望まれていた。さらには、現像過程を乾式にすることができれば、解像性の一層の向上と、記録形成プロセスの簡易化が図ら

れるに優れていることも必要となる。

感光性樹脂はレリーフ画像形成に特徴を持つので、この点を生かした記録材料に有用であるが、従来の感光性樹脂の多くはフォトリソ材料、インキ、塗料、ワニス、印刷製版材料などに利用されており、それらの感光波長は紫外線領域にとどまっていた。可視レーザ光に感光する樹脂としては、これまでに、光重合型、光架橋型の材料が提案されている。例えば、特開昭52-134692号においては、多環キノノンと3級アミンからなる光重合組成物、特開昭54-151024号においては、メロシアンとトリアジン誘導体を光重合開始剤とする組成物、特開昭54-155292号においては、イミダゾリル二量体とアミノフェニル基をもつ環状ケトンを開始剤とする光重合組成物、特開昭60-22129号においては、 p -フェニレンジアクリル酸誘導基とピリリウム塩などの増感剤とからなる光架橋性高分子が示されている。これらは、可視光に対して比較的高い感度で感光するものであるが、いわゆるネガ型に属し、解像性に劣るという欠点を有する。

これに対して、光可溶性樹脂組成物（ポジ型）

れることから、加熱処理のみによって記録形成が可能な材料が望まれていた。

発明が解決しようとする問題点

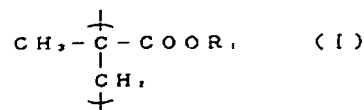
本発明は、可視光に感光して加熱処理によって現像可能な可視光記録材料に関するものであって、しかも感光速度及び解像性に優れた特性を併せ持つ感光材料を提供する事を目的としてなされたものである。

問題点を解決するための手段

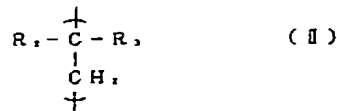
本発明者らは、高感度、高解像性を有し、加熱処理のみで画像形成可能な記録材料を得るべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を成すに至ったものである。

すなわち、本発明は、

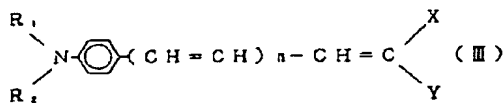
(A) 一般式



(式中、 R_1 は2-アリアル-2-プロピル基、
ジアリールメチル基を示す)
で表される構造単位30~100モル%と、
一般式



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、
 R_2 はC₁~C₆の低級アルコキシカルボニル基、
アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、
置換カルバモイル基、フェニル基あるいはナフテ
ル基から選ばれた残基を示す)
で表される構造単位0~70モル%からなる高分
子化合物1部と、(B)一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は低級アルキル基を示し、Xは

テル結合が切断されるだけでなく、これらエステ
ルを形成するアルコール部の分子量が著しく大き
いことにある。言い換えると、酸による分解は大
きな分子量変化を伴う。本発明に用いられる高分
子化合物としては、これらの単量体のみによる重
合体のほかに、一般式(II)で示される構造単位
に相当する(メタ)アクリルエステル、(メタ)
アクリルアミド、置換(メタ)アクリルアミド、
スチレンなどのビニル系単量体を共重合させたも
のが用いられる。これらの共重合性単量体の種類
と共重合比を選択することによって、目的とする
感光性樹脂組成物の特性を調整することができる
が、一般式(II)の単位の比率が高すぎると相対
的に酸による分解による高分子の分子量変化が低
減し、レリーフ形成能が低下する。このため、一
般式(II)で示される構造単位は70モル%以下
であることが望ましい。

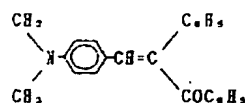
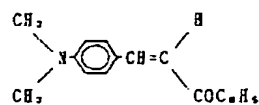
成分Bであるジアリールヨードニウム塩は光照
射によって酸を発生する性質を持つ。本発明で用
いられる化合物としては、Macromolecules, 10, 1307 (1977)に記載の
化合物、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジト

水素原子、フェニル基、アシル基、シアノ基、ア
ンモニオ基またはアルコキシカルボニル基から選
ばれた残基であり、Yはアシル基、シアノ基、ア
ンモニオ基またはアルコキシカルボニル基から選
ばれた残基であり、nは0または1である)
で表されるp-アミノベンジリデン誘導体0.03~0.2部と、(C)ジアリールヨードニウム
塩0.02~0.2部、からなることを特徴とし、
露光後加熱処理のみによって、レリーフ画像を形
成しうる可視光記録材料に関する。

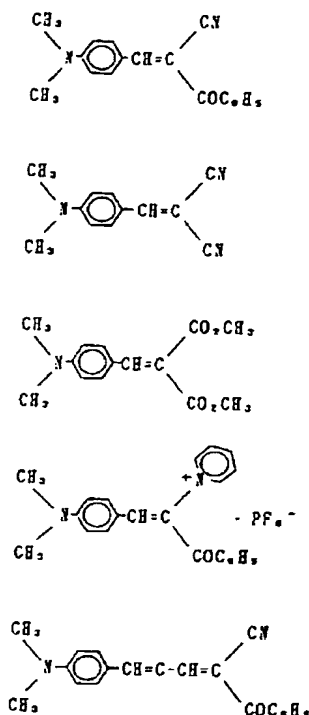
本発明の可視光記録材料を構成する高分子化合
物は、酸によって容易に分解するエステル結合を
有するメタクリル酸エステルを共重合成分として
含有する。一般式(I)の構造単位を与える単量
体として、具体的には、メタクリル酸の2-フェ
ニル-2-プロピルエステル、2-(p-アニシ
ル)-2-プロピルエステル、2-(p-トリル)
-2-プロピルエステル、2-(p-ビフェニル)
-2-プロピルエステル、ジフェニルメチルエス
テル、ビス(p-アニシル)メチルエステル等を
あげることが出来るがこの限りではない。これら
モノマーの構造的特徴は、酸によって容易にエス

リルヨードニウム、フェニル(p-アニシル)ヨ
ードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨード
ニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨード
ニウム、などのヨードニウムのクロリド、プロミ
ドあるいはホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフ
ート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩をあげる
ことができる。

成分Cであるp-ジアルキルアミノメチルベン
ジリデン誘導体はジアリールヨードニウム塩の光
分解を増感する機能を有する。一般式(II)で表
されるジアルキルアミノベンジリデン化合物とし
ては、以下の化合物を例示することが出来る。



特開平3-98051(4)



本発明の光可溶性樹脂組成物に含有される成分Bのジアリールヨードニウム塩の量は、高分子化

と、画像形成に必要な露光時間を短縮することが可能となり、さらに、本発明の光記録材料の感度を向上させることが出来る。

発明の効果

本発明の可視光記録材料は、露光後加熱処理のみによってレリーフ像を形成し、しかも、優れた感度を有しているため、各種レリーフの作製、ホログラムの作製など幅広い分野に応用できる。以下、実施例をもって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

実施例1～3

2-フェニル-2-プロパノール17.8gとメタクリル酸クロリド20.6gをトリエチルアミン26.6g存在下、酢酸エチル30mlを溶媒として20時間室温で攪はん反応させた。反応生成物を0.1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄後、減圧蒸留により α 、 α -ジメチルベンジルメタクリレート13.1gを得た。このエステル9.0gをベンゼン90mlに溶解

合物：ジアリールヨードニウム塩の重量比で1：0.03から1：0.2までの範囲をとることが可能である。さらに、高分子化合物と増感剤との重量比は1：0.02から1：0.2の範囲である。

本発明の光可溶性樹脂組成物には、所望に応じて公知のバインダー、顔料、可塑剤などの添加剤を加えてもよい。こうして調整した可視感光性材料を平滑な基板上に塗布して、可視光記録体とする。

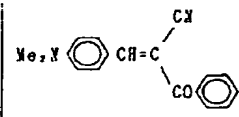
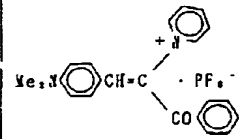
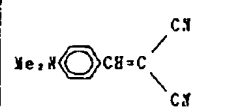
本発明の感光性組成物に適した光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、高圧キセノン灯、ハロゲンランプの他、ヘリウム-カドミウムレーザ、アルゴンレーザが利用できる。

これらの光源を用いて所定時間露光した後、記録体を暗所で加熱する。加熱温度は60～150℃、好ましくは、80～120℃である。これ以下であれば、画像形成に要する時間は著しく長くなるし、これ以上にしても画像形成の時間を短縮することができない。加熱時間は加熱温度に依存するが、1～20分、好ましくは、2～10分である。また、加熱を水蒸気で飽和した状態で行う

後、アゾビスイソプロチロニトリル(AIBN)1.0mgを添加したものをアンプルに入れアルゴンガスで置換後封管した。これを60℃、20時間で重合させた後、反応物をメタノール中に投じてろ過し、重合体6.5gを得た。このポリマーを20重量%のジグリム溶液に調製して、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェートと増感剤をそれぞれポリマーに対して20重量%及び10重量%となるように添加して感光液とした。これを陽極酸化アルミ板上にスピン塗布し、80℃で10分間プリベークを行い、ステップ・タブレット(イーストマン・コダック社製)を通してキセノン灯で1分間露光した。これを125℃、10分間ポストベークした後、メタノールで現像した。可溶化度数をまとめて表1に示す。

ここで用いた感光液をガラス板に膜厚が1.0～1.5 μ mになるようにスピン塗布し、80℃10分間プリベークを行った。これに約50 μ mのライン・アンド・スペースのマスクを介して、キセノン灯で露光した。次に、120℃で15分間ポストベークした。ポストベーク後に得られた

表1 各種増感剤を用いたときの感度

実施例	増感剤	可溶化段数
1		6
2		4
3		3

表面状態をタリステップ (RANK TAYLOR HOBSON) で測定したところ、それぞれ露光部が約3割膜減りを起こし、表面レリーフ像が形成された。さらに、ポストベーク温度を変えて露光部の膜減りを測定したところ、130℃で約40%の膜減りが

常法により処理し、メタクリル酸4、4'-ジメトキシベンゾヒドロリルエステル4.7gを得た。得られたエステルを実施例1と同様にしてAIBNを開始剤として重合させ、この重合体0.5gを実施例1で用いた増感剤0.05gとジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェート0.05gとともにジグリムに溶解した。その溶液を実施例1と同様の処方でガラス板上に膜厚1.1μmにスピン塗布し、80℃で10分間ブリベークを行った。これに50μmのライン・アンド・スペースのマスクを介してキセノン灯で露光した。130℃で20分間ポストベークしたところ表面レリーフ像が形成された。露光部は約45%の膜減りを示した。

実施例6

4-アセチルビフェニルとよう化メチルとのグリニヤル反応によって79.9%の収率で2-(p-ビフェニル)-2-プロパノールを合成し、これを実施例1と同様にして対応するメタクリル酸エステルとした。これから得られるラジカル重合体0.5gを実施例1で用いた増感剤0.06gとジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォ

見られた(第1図)。

実施例4

実施例1で得たメタクリル酸ジメチルベンジルエステルをメタクリル酸メチルと1:1共重合させ、この共重合体0.5gを実施例1で用いた増感剤0.05gとジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェート0.05gとともにジグリムに溶解した。その溶液を実施例1と同様の処方でガラス板上に膜厚約1μmにスピン塗布し、80℃で10分間ブリベークを行った。これに50μmのライン・アンド・スペースのマスクを介してキセノン灯で露光した。120℃で20分間ポストベークしたところ表面レリーフ像が形成された。

実施例5

4、4'-ジメトキシベンゾヒドロリル10.4gをTHF50mlに溶解し、窒素雰囲気下で攪はんしつつ、1.8Mのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液36mlを滴下した。30分後THF20mlで希釈したメタクリル酸クロリド4.5gを滴下し、約1時間室温で攪はん後、反応容器を冷却しながら水100mlを加えた。反応液を

スフェート0.06gとともにジグリムに溶解した。その溶液を実施例1と同様の処方でガラス板上に膜厚1.4μmにスピン塗布し、80℃で10分間ブリベークを行った。これに50μmのライン・アンド・スペースのマスクを介してキセノン灯で露光した。130℃で20分間ポストベークしたところ表面レリーフ像が形成された。露光部は約45%の膜減りを示した。

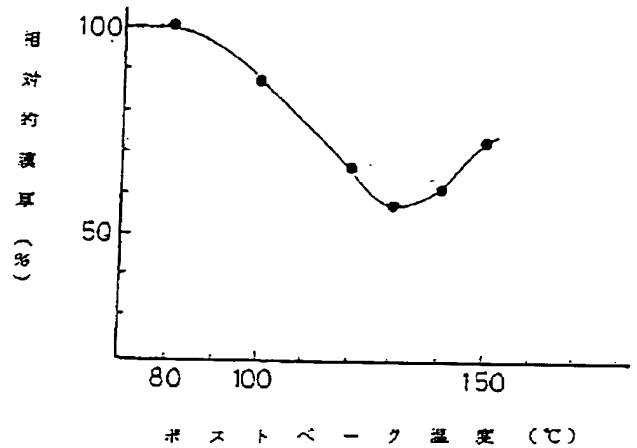
実施例7

実施例1と同様にして、2-(p-トリル)-2-プロパノールをメタクリル酸エステルとし、ラジカル重合によって重合体を得た。この重合体0.5gを実施例1で用いた増感剤0.05gとジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェート0.06gとともにジグリムに溶解した。その溶液を実施例1と同様の処方でガラス板上に膜厚1.3μmにスピン塗布し、80℃で10分間ブリベークを行った。これに50μmのライン・アンド・スペースのマスクを介してキセノン灯で露光した。120℃で10分間ポストベークしたところ表面レリーフ像が形成された。露光部は約45%の膜減りを示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、ポリ(メタクリル酸 α 、 α -ジメチルベンジルエステル)にジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェートと1-ベンゾイル-2-(ρ -ジメチルアミノフェニル)プロペニトリルをそれぞれ20重量%、10重量%添加し、この感光性組成物の1.0 μ mの薄膜にキセノン灯からの光を照射したのち、各温度でポストベークしたときの膜減りの様子を示す。

第1図



特許出願人 工業技術院長 杉 浦 賢
 指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長
 須 田 昌 男